

Docket No.: M1071.1855/P1855
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Katsuhiro Horikawa, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: MANUFACTURING METHOD FOR
MONOLITHIC PIEZOELECTRIC PART,
AND MONOLITHIC PIEZOELECTRIC
PART

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign countries on the dates indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-216120	July 25, 2002
Japan	2003-002988	January 9, 2003

In support of this claim, a certified copy of each said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 23, 2003

Respectfully submitted,

By Edward A. Meilman
Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735
DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP
1177 Avenue of the Americas
41st Floor
New York, New York 10036-2714
(212) 835-1400
Attorney for Applicant

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 7月25日

出願番号

Application Number: 特願2002-216120

[ST.10/C]:

[JP2002-216120]

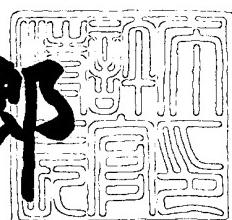
出願人

Applicant(s): 株式会社村田製作所

2003年 7月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3052833

【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0277

【提出日】 平成14年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 積層型圧電部品の製造方法、及び積層型電子部品

【請求項の数】 10

【国際特許分類】 H01L 41/187
H01L 41/22
C04B 35/491
H01L 41/107

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
株式会社村田製作所内

【氏名】 堀川 勝弘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
株式会社村田製作所内

【氏名】 小川 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代理人】

【識別番号】 100117477

【弁理士】

【氏名又は名称】 國弘 安俊

【電話番号】 06(6101)1266

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 132493

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200746

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型圧電部品の製造方法、及び積層型電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 ABO_3 で表され、Aサイト成分として少なくもPbを含有すると共に、Bサイト成分として少なくともTi又はZrのいずれか一種以上を含有したペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、

前記Aサイト成分の含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じたセラミック混合粉末を生成する混合粉末生成工程と、前記セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、内部電極用の導電性ペーストを使用して前記セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを積層して積層体を形成する積層体形成工程と、酸素濃度が体積%で5.0%以下（但し、0%を含まず）の雰囲気下で前記積層体に焼成処理を施す焼成工程とを含むことを特徴とする積層型圧電部品の製造方法。

【請求項2】 前記混合粉末生成工程は、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴とする請求項1記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項3】 前記Bサイト成分を構成する成分元素の価数 a_n （n=1、2、3、…i）、前記成分元素の含有モル比 b_n （n=1、2、3、…i）に対し

【数1】

$$\frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} > 4.000$$

を充足するように、前記Bサイト成分の前記平均価数を制御し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴とする請求項2記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項4】 前記混合粉末生成工程では、前記Aサイト成分に含有されるPbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5mol%減じることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項5】 前記Bサイト成分は、少なくともNbを含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項6】 前記Bサイト成分は、少なくともNb及びNiを含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項7】 前記Bサイト成分は、少なくともNb、Sb、Ta、Wの中から選択された1種以上の成分を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項8】 前記Bサイト成分は、少なくともNi、Cr、Co、Mgの中から選択された1種以上の成分を含むことを特徴とする請求項7記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項9】 前記導電性ペーストは、Agを主成分とすることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

【請求項10】 請求項1乃至請求項9のいずれかに記載の製造方法により製造されたことを特徴とする積層型圧電部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層型圧電部品の製造方法及び積層型圧電部品に関し、より詳しくは、薄層化・多層化され、且つ高い圧電歪定数が要求される積層圧電アクチュエータや積層圧電発音体、積層圧電センサ等の積層型圧電部品の製造方法、及び該製造方法を使用して製造された積層型圧電部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、セラミック材料の圧電性を利用した圧電アクチュエータや圧電発音体、圧電センサ、圧電トランス等の圧電部品が、移動体通信機器やAV機器、OA機器等に広く使用されている。

【0003】

そして、最近では、電子部品の小型化や圧電特性を向上させる観点から、積層型圧電部品の開発も盛んに行なわれており、特に、積層型圧電部品を構成するセラミックシートを薄層化したり、該セラミックシートの積層数を増加させて多層化し、圧電部品の更なる小型化や圧電特性の向上を図る試みが行なわれている。

【0004】

しかしながら、積層型圧電部品を上述のように薄層化、多層化させると、Ag等の内部電極用材料がセラミックス素体中に拡散し、圧電特性の劣化や絶縁抵抗の低下を引き起す。

【0005】

そこで、Ag等の内部電極用材料がセラミック素体中に拡散するのを抑制する方法として、セラミックと内部電極用材料とを低酸素雰囲気中で焼成した技術が提案されている（特許第2676620号公報、特公平6-20014号公報、特開平2-122598号公報；以下、これらを「第1の従来技術」という）。

【0006】

該第1の従来技術では、低酸素雰囲気（例えば、酸素濃度が50000 ppm以下）で内部電極用材料としてのAgに焼成処理を施すことにより、Agの活性を低下させ、焼成時のセラミック素体へのAgの拡散を抑制している。

【0007】

また、他の従来技術としては、焼成時の炉内酸素濃度によりAgの拡散量を制御した技術が提案されている（特開平11-163433号公報、特開平11-274595号公報；以下、これらを「第2の従来技術」という）。

【0008】

該第2の従来技術では、圧電トランス等に使用される材料として圧電歪定数d₃₁が小さく、機械的品質係数Qmの高いハード系圧電セラミックス材料が使用されており、一般式ABO₃で表されるペロブスカイト型複合酸化物のAサイト成分量を化学量論組成よりも過剰にし、AgとPdとの重量比Ag/Pdが60/40～80/20の内部電極用材料を使用すると共に、酸素濃度を1%以上の雰囲気中で焼成することにより、良好なトランス特性を得ている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記第1の従来技術をPb系のペロブスカイト型圧電セラミック材料に適用した場合、低酸素雰囲気で焼成処理を行なっているため酸素空孔の生成が促進され、圧電歪定数 d_{31} の劣化が顕著となる。特に、酸素濃度を1%未満に低減した場合や、圧電歪定数 d_{31} の高いソフト系圧電セラミックス材料を使用した場合は圧電歪定数 d_{31} の劣化が顕著となり、高い圧電歪定数 d_{31} が要求される積層圧電アクチュエータや積層圧電発音体、積層圧電センサ等に適用するのは困難であるという問題点があった。

【0010】

また、上記第2の従来技術では、AgとPdとの重量比Ag/Pdが60/40~80/20の内部電極用材料を使用しているが、電極材料の低コスト化を図るべく、Pdよりも安価なAgの含有率を85wt%以上に増加させた場合はAgの拡散量も増加するため、酸素空孔の形成が促進され、圧電歪定数 d_{31} や絶縁抵抗の劣化を引き起こす虞があるという問題点があった。

【0011】

しかも、上記第2の従来技術では、厚みが80~100μmのセラミックシートを積層して積層型圧電トランスを得ているが、セラミックシートを更に薄くした場合はAgの拡散量も増加し、圧電特性や絶縁抵抗の劣化を助長するという問題点があった。

【0012】

さらに、上記第2の従来技術では、圧電トランスを主たる対象としているため、機械的品質係数Qmの高いハード系の圧電セラミック材料を使用しているが、圧電アクチュエータや圧電発音体、圧電センサ等は圧電歪定数 d_{31} の高いソフト系の圧電セラミックス材料を使用する必要がある。

【0013】

しかしながら、斯かるソフト系の圧電セラミックス材料を使用し、内部電極用材料としてのAgの含有率を増やしていった場合、Agの圧電セラミックス粒内への拡散や低酸素雰囲気での焼成処理により、酸素空孔の形成が更に促進され、

圧電歪定数 d_{31} の低下が顕著になるという問題点があった。

【0014】

本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであって、高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品の製造方法、及び圧電特性が良好で信頼性に優れた積層型圧電部品を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために銳意研究したところ、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、A サイト成分量を化学量論組成より 0.5 ~ 5.0 mol% 減じたセラミック混合粉末を生成すると共に、セラミックシートを積層した積層体に対し酸素濃度が 5.0 体積%（以下、体積%を vol% と記す）以下の雰囲気中で焼成処理を施すことにより、セラミックシートを薄層化・多層化したり、或いは電極材料中の A g 含有量が 85 % 以上の高含有率になっても高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ良好な絶縁抵抗を有する積層型圧電部品を得ることができるという知見を得た。

【0016】

本発明はこのような知見に基づきされたものであって、本発明に係る積層型圧電部品の製造方法は、一般式 ABO_3 で表され、A サイト成分として少なくとも P b を含有すると共に、B サイト成分として少なくとも T i 又は Z r のいずれか一種以上を含有したペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、前記 A サイト成分の含有モル量を化学量論組成に対し 0.5 ~ 5.0 mol% 減じたセラミック混合粉末を生成する混合粉末生成工程と、前記セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、導電性ペーストを使用して前記セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを所定枚数積層して積層体を形成する積層体形成工程と、酸素濃度が体積%で 5.0 % 以下（但し、0 % を含まず）の雰囲気下で前記積層体に焼成処理を施す焼成工程とを含むことを特徴としている。

【0017】

上記製造方法によれば、Aサイト成分の含有モル量を減じることにより、Aサイト成分位置に空孔（Aサイト欠損）が形成され、これにより低酸素雰囲気での焼成や内部電極用材料の拡散により生成される酸素空孔が前記Aサイト欠損で補償され、圧電歪定数 d_{31} の低下を阻止することができる。

【0018】

また、本発明者らが鋭意研究したところ、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合したセラミック混合粉末材料を使用した場合も、上述と同様、高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ良好な絶縁抵抗を有する積層型圧電部品を得ることができるという知見を得た。

【0019】

すなわち、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記混合粉末生成工程は、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴とし、具体的には、前記Bサイト成分を構成する成分元素の価数 a_n ($n = 1, 2, 3, \dots i$)、前記成分元素の含有モル比 b_n ($n = 1, 2, 3, \dots i$) に対し、

【0020】

【数2】

$$\frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} > 4.000$$

を充足するように、前記Bサイト成分の前記平均価数を制御し、前記セラミック混合粉末を生成することを特徴としている。

【0021】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記混合粉末生成工程では、前記Aサイト成分に含有されるPbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じることを特徴としている。

【0022】

上記製造方法によれば、Pbの含有モル量を減じることにより、結晶構造のPb位置に空孔（以下、この空孔を「Pb空孔」という）が形成され、これにより低酸素雰囲気での焼成や内部電極用材料の拡散により生成される酸素空孔が前記Pb空孔で補償され、圧電歪定数d₃₁の低下を阻止することができる。

【0023】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記Bサイト成分は、少なくともNbを含むことを特徴とし、また、前記Bサイト成分は、少なくともNb及びNiを含むことを特徴としている。

【0024】

上記製造方法によれば、価数が5価のNbをドナーイオンとして添加することにより、また5価のNbと2価のNiの添加量を適宜調製してドナー過剰とすることにより、Bサイト成分の平均価数を4価より大きくすることができ、これにより酸素空孔を補償するPb空孔の形成が促進され、圧電歪定数d₃₁が高く絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品を製造することができる。

【0025】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記Bサイト成分が、少なくともNb、Sb、Ta、Wの中から選択された1種以上の成分を含むことを特徴とし、さらに、少なくともNi、Cr、Co、Mgの中から選択された1種以上の成分を含むことを特徴としている。

【0026】

上記製造方法によれば、価数が5価のNb、Sb、Taや6価のWをドナーイオンとして添加することにより、また5価のNb、Sb、Ta、及び／又は6価のWと、2価のNi、Co、Mg及び／又は3価のCrを添加してBサイト成分の平均価数が4価よりも大きくなるようにドナー過剰とすることにより、上述と同様、酸素空孔を補償するPb空孔の形成が促進され、圧電歪定数d₃₁が高く絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品を製造することができる。

【0027】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記導電性ペーストが、A g を主成分とすることを特徴としている。

【0028】

上記製造方法によれば、P d 等に比べ安価なA g が内部電極用材料の大部分を占める場合であっても、P b 空孔がA g の拡散により生成される酸素空孔を補償するので、圧電歪定数d₃₁ や絶縁抵抗の劣化を回避することができる。

【0029】

また、本発明に係る積層型圧電部品は、上記製造方法により製造されたことを特徴としている。

【0030】

上記構成によれば、高い圧電歪定数d₃₁ と良好な絶縁抵抗を有する信頼性に優れた積層型圧電部品を得ることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳説する。

【0032】

図1は本発明の製造方法を使用して製造された積層型圧電部品としての積層圧電アクチュエータの一実施の形態を示す断面図である。

【0033】

該積層圧電アクチュエータは、一般式ABO₃で表されるペロブスカイト型複合酸化物としてのチタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr,Ti)O₃; PZT)を主成分とする圧電セラミック素体1と、該圧電セラミック素体1の両端部に形成されたA g 等の外部電極2(2a, 2b)と、圧電セラミック素体1の内部に並列対向状に埋設された内部電極3(3a~3f)とから構成されている。

【0034】

また、該積層圧電アクチュエータは、内部電極3a, 3c, 3eの一端が一方の外部電極3bと電気的に接続され、内部電極3b, 3d, 3fの一端は他方の外部電極3aと電気的に接続されている。そして、積層圧電アクチュエータは、外部電極3aと外部電極3bとの間に電圧が印加されると、圧電効果により矢

印Aで示す長手方向に変位する。

【0035】

尚、前記内部電極3は、本実施の形態では、AgとPdの混合物で形成されているが、AgとPdの重量比Ag/Pdは70/30～95/5に調製されており、また、より安価なAgの含有量を増加させて低コスト化を図る観点からは、85/15～95/5に調製するのが好ましい。

【0036】

以下、上記積層圧電アクチュエータの製造方法を詳述する。

【0037】

まず、セラミック原料としてPb₃O₄、ZrO₂、及びTiO₂を所定量秤量した後、該秤量物をジルコニア等の粉碎媒体が内有されたボールミルに投入し、16～64時間混合粉碎する。そしてその後、得られた混合粉末を800℃～1000℃で仮焼し、化学組成式Pb_{0.950～0.995}(Zr, Ti)O₃で示されるPZT系セラミック混合粉末、すなわち、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じられたセラミック混合粉末を作製する。

【0038】

ここで、Pbの含有モル量を化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じたのは以下の理由による。

【0039】

圧電セラミック素体1は、後述するようにセラミックシートを積層した積層体に焼成処理を施して形成されるが、積層体を構成する各セラミック層の1層当たりの層厚が薄層化してくると、内部電極用材料であるAgの圧電セラミック素体1中への拡散量が増加し、結晶構造的に酸素空孔の形成が促進されるため、圧電歪定数d₃₁の低下を引き起こす。また、Agの圧電セラミック素体1中への拡散を抑制すべく低酸素雰囲気で焼成処理を行った場合も、上述と同様、酸素空孔の生成が促進されるため、圧電歪定数d₃₁の低下を引き起こす。

【0040】

ところが、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも少なくなると、Pb空孔が形成されるため、該Pb空孔が上述した酸素空孔を補償し、圧電歪定数d₃₁の

低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することが可能となる。

【0041】

しかしながら、Pbの減少モル量が化学量論組成に対し0.5mol%未満の場合は、酸素空孔を補償するに足るPb空孔を生成することができず、所期の作用効果を奏することができない。一方、Pbの減少モル量が化学量論組成に対し5.0mol%を超えた場合はPbの含有モル量が少なくなり、このためBサイト成分が固溶しきれなくなって析出したり、焼結体である圧電セラミック素体1の緻密性が損なわれ、却って圧電歪定数d₃₁の低下を引き起こすことになる。

【0042】

そこで、本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成よりも0.5~5.0mol%減じている。

【0043】

次に、このようにして生成されたセラミック混合粉末に対し、有機バインダや分散剤を添加し、溶媒として水を用いてスラリーを作製し、ドクターブレード法を使用してセラミックグリーンシート（以下、単に、「セラミックシート」という）を作製する。

【0044】

尚、セラミックシートの厚みは18~130μmに作製されるが、より小型及び／又は高性能の積層圧電アクチュエータを得る観点からは、18~64μmに作製するのが好ましい。

【0045】

次いで、AgとPdとの重量比Ag/Pdが70/30~95/5、好ましくは85/15~95/5に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施す。そして、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層体を作製する。次いで、これら積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を5vol%以下に設定し950℃~1080℃の焼成温度で4~32時間焼成処理を施し、これにより積層圧電アクチュエータが製造される。

【0046】

ここで、酸素濃度を5vol%以下に制御したのは以下の理由である。

【0047】

本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5~5.0mol%減じ、これにより生成されたPb空孔が酸素空孔を補償し、低酸素雰囲気下でも圧電歪定数d₃₁の低下を回避することができる。しかしながら、低酸素濃度であっても酸素濃度が5vol%を超えると異常粒成長が生じて焼結体の緻密性を損ない、絶縁信頼性及び強度の抵抗の低下を引き起こす虞がある。

【0048】

そこで、本実施の形態では酸素濃度を5vol%以下(0vol%を含まず)、好ましくは0.05~1.0vol%に制御して焼成処理を行っている。

【0049】

このようにして本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5~5.0mol%減じて化学組成式Pb_{0.950~0.995}(Zr, Ti)O₃で示されるセラミック混合粉末を生成し、該セラミック混合粉末を使用して圧電セラミック素体1を作製することによりPb空孔を形成することができる。そして、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償し、これにより圧電歪定数d₃₁の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することができるため、圧電特性が良好で且つ信頼性に優れた積層圧電アクチュエータを製造することができる。

【0050】

また、上記したようにPbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5~5.0mol%減じることにより、圧電歪定数d₃₁や絶縁抵抗の劣化を抑制することができるが、さらに上記圧電セラミック素体1にTiやZrよりも価数の大きなドナーアイオンを注入することによってPb空孔をより多く形成することができ、これにより、圧電歪定数d₃₁の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0051】

すなわち、ペロブスカイト型複合酸化物(ABO₃)のBサイト成分を構成す

る成分元素の価数を a_n ($n = 1, 2, 3, \dots, i$)、成分元素の含有モル比を b_n ($n = 1, 2, 3, \dots, i$) とした場合、式(1)を充足するようにドナーイオンを注入し、Bサイト成分の平均価数を化学量論組成である4価よりも大きくすることによっても Pb 空孔を形成することができ、そして、この Pb 空孔が Ag の拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償するため、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0052】

【数3】

$$\frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} > 4.000 \quad \dots \quad (1)$$

ここで、ドナーイオンとしては Ti⁴⁺ や Zr⁴⁺ よりも価数の大きな Nb⁵⁺、Sb⁵⁺、Ta⁵⁺、W⁶⁺の中から選択された少なくとも1種以上を使用することができ、これらドナーイオンを注入することにより、例えばZr⁴⁺の一部がこれらドナーイオンと置換されてドナー過剰となり、その結果 Pb 空孔が形成され、この Pb 空孔が Ag の拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償し、これにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。特に、ドナーイオンとして Nb⁵⁺ を注入した場合は、Pb 空孔が効果的に形成され、酸素空孔の補償を促進する。

【0053】

また、上記ドナーイオンと共にこれらドナーイオンよりも価数の小さい Ni²⁺、Co²⁺、Mg²⁺、Cr³⁺の中から選択された少なくとも1種以上を PZT に適量注入することによってドナー過剰とするのも好ましく、特に Nb⁵⁺ と Ni²⁺ を併用することにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができ、これにより、非常に高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができる。

【0054】

このようにBサイト成分の平均価数を化学量論組成に対し、4価よりも大きくすることによりPb空孔が形成され、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気での焼成で生成された酸素空孔を補償し、これにより圧電歪定数d₃₁の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができる。

【0055】

尚、Bサイト成分の平均価数は、上述したセラミック原料と共に、添加物イオンを金属酸化物の形態で所定モル量秤量することにより制御することができる。

【0056】

すなわち、Bサイト成分の平均価数が4価以上の所定値となるように、Pb₃O₄、ZrO₂、及びTiO₂と共に、Nb₂O₅、Sb₂O₅、Ta₂O₅、WO₃の中から選択された1種以上（好ましくはNb₂O₅）、さらに必要に応じてNiO、CoO、MgO、Cr₂O₃の中から選択された1種以上（好ましくはNiO）を所定モル量秤量し、その後、上述と同様の方法・手順を行うことにより、ドナー過剰とされた積層圧電アクチュエータを容易に製造することができる。

【0057】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では積層型圧電部品として積層圧電アクチュエータを例に説明したが、高い圧電歪定数d₃₁が要求される圧電発音体、圧電センサ等、その他の積層型圧電部品についても同様に適用できるのはいうまでもない。

【0058】

【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0059】

〔第1の実施例〕

本発明者らは、混合粉末の組成比が異なる試験片（実施例1～16、及び比較例1～8）を作製し、Ag拡散量、圧電歪定数d₃₁、及び絶縁抵抗を評価した。

【0060】

(実施例1～3)

まず、セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、及び ZrO_2 を準備し、Aサイトを構成する Pb の含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0 mol %だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、Bサイトを構成する Ti 及び Zr の含有モル量が夫々45.5 mol%及び54.5 mol%となるように TiO_2 及び ZrO_2 を秤量した。次いでこれら秤量物を粉碎媒体としてのジルコニアが内有されたボールミルに投入し、16～64時間混合粉碎し、その後、得られた混合粉末を800℃～1000℃で仮焼し、セラミック混合粉末を作製した。

【0061】

次いで、前記セラミック混合粉末に有機バインダと分散剤とを添加し、溶媒として水を用いてスラリーを作製し、ドクターブレード法により厚みが40 μmのセラミックシートを作製した。

【0062】

次に、AgとPdとの重量比Ag/Pdが85/15に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施し、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層枚数が20～30枚の積層体を作製した。そしてこの後、該積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2 vol%に設定し、1020℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、厚さ0.1～0.5 mmのセラミック焼結体を作製した。

【0063】

次いで、外部電極用導電性ペーストを使用して外部電極を形成し、その後、40～80℃の絶縁オイル中、2～3 kV/mmの電界を負荷して5～20分間分極処理を施し、前記セラミック焼結体を縦3 mm、横13 mmに切断し、実施例1～3の試験片を作製した。

【0064】

(実施例4～7)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、及び Nb_2O_5 を準

備し、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5~5.0mol%だけ少なくなるようにPb₃O₄を秤量し、Bサイトを構成するTi、Zr、及びNbの含有モル量が夫々4.5.0mol%、5.4.0mol%及び1.0mol%となるようにTiO₂、ZrO₂、及びNb₂O₅を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.010のセラミック混合粉末を作製した。

【0065】

そしてその後、上記実施例1~3と同様の方法・手順を施して実施例4~7の試験片を作製した。

【0066】

(実施例8~14)

セラミック原料としてPb₃O₄、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、NiOを準備し、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5~5.0mol%だけ少なくなるようにPb₃O₄を秤量し、Bサイトを構成するTi、Zr、Nb、Niの含有モル量が夫々3.9.0mol%、3.5.5mol%、1.7.0~1.7.3mol%及び8.2~8.5mol%となるようにTiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、及びNiOを秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.000~4.009のセラミック混合粉末を作製した。

【0067】

そしてその後、実施例1~3と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、次いでAgとPdの重量比Ag/Pdが90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして該積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2vol%に設定し、980℃の焼成温度で4~32時間焼成処理を施し、セラミック焼結体を作製した。

【0068】

次いで、上記実施例1~3と同様の方法・手順を施して実施例8~14の試験片を作製した。

【0069】

(実施例15)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、及び Cr_2O_3 を準備し、 Pb の含有モル量が化学量論組成よりも 2 mol\% だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、B サイトを構成する Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ni 、 Sb 、及び Cr の含有モル量が夫々 39.0 mol\% 、 35.5 mol\% 、 14.0 mol\% 、 6.0 mol\% 、 3.3 mol\% 及び 2.2 mol\% となるように TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、及び Cr_2O_3 を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼して B サイトの平均価数が 4.031 のセラミック粉末原料を作製した。

【0070】

そしてその後、上記実施例 8～14 と同様の方法・手順を施して実施例 15 の試験片を作製した。

【0071】

(実施例 16)

セラミック原料として Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 、及び MgO を準備し、 Pb の含有モル量が化学量論組成よりも 2 mol\% だけ少なくなるように Pb_3O_4 を秤量し、B サイトを構成する Ti 、 Zr 、 Nb 、 Ni 、 Sb 、 Ta 、 W 、 Cr 、 Co 、及び Mg の含有モル量が夫々 39.0 mol\% 、 35.5 mol\% 、 13.0 mol\% 、 6.0 mol\% 、 3.0 mol\% 、 0.5 mol\% 、 0.8 mol\% 、 1.0 mol\% 、 0.6 mol\% 及び 0.6 mol\% となるように TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO 、及び MgO を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼して B サイトの平均価数が 4.031 のセラミック粉末原料を作製した。

【0072】

そしてその後、上記実施例 8～14 と同様の方法・手順を施して実施例 16 の試験片を作製した。

【0073】

(比較例 1～2)

Pb の含有モル量を化学量論組成、或いは化学量論組成よりも 8 mol\% 少なく

した以外は実施例1～3と同様にして比較例1～2の試験片を作製した。

【0074】

(比較例3～4)

Pbの含有モル量を化学量論組成、或いは化学量論組成よりも8mol%少なくした以外は実施例4～7と同様にして比較例3～4の試験片を作製した。

【0075】

(比較例5～8)

Pbの含有モル量を化学量論組成、或いは化学量論組成よりも8mol%少なくした以外は実施例8～14と同様にして比較例5～8の試験片を作製した。

【0076】

次に、本発明者らは、各試験片について、Ag拡散量、圧電歪定数 d_{31} 及び抵抗率($\log \rho$)を算出した。

【0077】

ここで、Ag拡散量は、電子線マイクロアナライザ(Wave Dispersive X-ray；以下「WDX」という)を使用し、マッピング分析を行って算出した。すなわち、セラミックス層の中央部付近を分析領域とし、WAX型のEPMAでマッピング分析を行い、前記分析領域のAg含有量と、内部電極に含有される全Ag含有量に基づいてAg拡散量を算出した。尚、分析領域のAg含有量は、Ag含有量が既知の試料を使用して検量線を作製し、該検量線を利用して算出した。

【0078】

圧電歪定数 d_{31} はインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード社製HP4194)を使用し、共振-反共振法により測定した。

【0079】

抵抗率($\log \rho$)は、超高抵抗／微小電流計(アドバンステスト社製R8240A)を使用し、温度25℃で50Vの直流電圧を30秒～1分間印加して算出し、これにより絶縁抵抗を評価した。

【0080】

表1は各実施例1～16、及び比較例1～8の成分組成を示し、表2は焼成温度、焼成雰囲気の酸素濃度、内部電極用材料であるAgとPdとの重量比Ag/Pd

Pd、セラミックシートの厚み、焼成後の単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【0081】

【表1】

	Aサイト 成分 (mol%)	Bサイト											平均価数
		成分(mol%)											
	Pb	Ti	Zr	Nb	Ni	Sb	Ta	W	Cr	Co	Mg		
実施例	1	99.5	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	2	98.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	3	95.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	4	99.5	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	5	98.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	6	96.5	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	7	95.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	8	99.5	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	9	98.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	10	95.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	11	99.5	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	12	98.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	13	96.5	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	14	95.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	15	98.0	39.0	35.5	14.0	6.0	3.3	—	—	2.2	—	—	4.031
	16	98.0	39.0	35.5	13.0	6.0	3.0	0.5	0.8	1.0	0.6	0.6	4.031
比較例	1	100.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	2	92.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	3	100.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	4	92.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	5	100.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	6	92.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	7	100.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	8	92.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009

【0082】

【表2】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミック層厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag拡散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$
1	1020	0.2	85/15	40	25	0.15	138	10.8
2	1020	0.2	85/15	40	25	0.22	145	11.0
3	1020	0.2	85/15	40	25	0.27	155	11.2
4	1020	0.2	85/15	40	25	0.20	168	11.6
5	1020	0.2	85/15	40	25	0.30	176	11.9
6	1020	0.2	85/15	40	25	0.35	174	11.8
7	1020	0.2	85/15	40	25	0.38	157	11.6
8	980	0.2	90/10	40	25	0.13	154	11.2
9	980	0.2	90/10	40	25	0.20	194	11.4
10	980	0.2	90/10	40	25	0.24	173	11.3
11	980	0.2	90/10	40	25	0.19	201	11.6
12	980	0.2	90/10	40	25	0.22	223	11.7
13	980	0.2	90/10	40	25	0.28	215	11.7
14	980	0.2	90/10	40	25	0.33	182	11.6
15	980	0.2	90/10	40	25	0.24	214	11.6
16	980	0.2	90/10	40	25	0.23	205	11.5
1	1020	0.2	85/15	40	25	0.11	96	10.2
2	1020	0.2	85/15	40	25	0.35	78	10.5
3	1020	0.2	85/15	40	25	0.15	115	10.9
4	1020	0.2	85/15	40	25	0.41	108	10.8
5	980	0.2	90/10	40	25	0.09	102	10.7
6	980	0.2	90/10	40	25	0.31	114	11.0
7	980	0.2	90/10	40	25	0.12	132	10.9
8	980	0.2	90/10	40	25	0.39	120	11.3

尚、単位セラミック層の層厚は、焼成後のセラミック焼結体の全高をセラミック層の層厚と定義する。

クシートの積層数で除算して求めた。

【0083】

この表1及び表2から明らかなように、比較例1、3、5、及び7は、Pbの含有モル量が化学量論組成(100 mol%)であるため、酸素空孔が形成される一方で、酸素空孔を補償するPb空孔が形成されず、このため圧電歪定数 d_{31} が96～132 pC/Nと低く、また抵抗率($\log \rho$)が11.0未満であり、絶縁抵抗の低下が認められた。

【0084】

また、比較例2、4、6、及び8は、Pbの含有モル量が化学量論組成に比べて8 mol%と過度に減じられているので、圧電歪定数 d_{31} が78～120 pC/Nと低かった。これはPbの減少モル量が多すぎるため、Bサイト成分を構成するTi、Zr、Nb、Niが固溶しきれなくなって析出し、或いはPb量の減少によって焼結体の緻密性が阻害され、このため圧電歪定数 d_{31} が低下するものと考えられる。

【0085】

これに対して実施例1～16は、Pbの含有モル量を化学量論組成に対して0.5～5 mol%の範囲で減じているので、圧電歪定数 d_{31} が138～223 pC/Nと高く、抵抗率($\log \rho$)も、11.0～11.7と良好な絶縁抵抗が得られることが分かった。

【0086】

特に、Nbを添加した実施例4～7は、Ag拡散量が増加するものの、Bサイトの平均価数が4.010とドナー過剰となっているため、Pbの含有モル量の減少と相俟ってPb空孔の空孔数が増加し、これにより低酸素雰囲気での焼成やAgの拡散により生成された酸素空孔がPb空孔により容易に補償される。したがってAg拡散量が比較的多いと考えられる場合であっても高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、また良好な絶縁抵抗を有することが分かった。

【0087】

さらに、実施例1～3と実施例8～10との比較から明らかなように、Pbの含有モル量が同一且つBサイトの平均価数が化学量論組成である4.000であ

る場合は、N_b及びN_iを添加した方が、高い圧電歪定数d₃₁を得ることができ、また良好な絶縁抵抗を有することが分かった。

【0088】

また、実施例8～10と実施例11～12、14との比較から明らかなように、P_bの含有モル量が同一の場合は、N_bとN_iを添加してBサイトの平均価数を化学量論組成である4.000より大きくすることにより、A_g拡散量は増加するものの圧電歪定数d₃₁も向上しており、N_b及びN_iの添加効果が確認された。

【0089】

〔第2の実施例〕

本発明者らは、実施例12及び比較例5と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、焼成雰囲気の酸素濃度を種々変更して第1の実施例と同様、積層型圧電部品を作製した。

【0090】

(実施例21～24)

上記実施例12と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、第1の実施例と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、A_gとP_dとの重量比A_g/P_dが90/10の導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.05～5vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、セラミック焼結体を作製した。

【0091】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様にして外部電極を形成し、実施例21～24の試験片を作製した。

【0092】

(比較例21、22)

上記実施例21～24と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、酸素濃度を10.0vol%及び21.0vol%に設定して焼成処理を行った試験片を作製した

【0093】

(比較例23～28)

上記比較例5と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、第1の実施例と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、A gとP dの比A g／P dが重量比で90／10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.05～21.0 vol%に設定し、実施例21～24と略同様の方法・手順で比較例23～28の試験片を作製した。

【0094】

次に、本発明者らは、第1の実施例と同様、A g 拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、及び抵抗率($\log \rho$)を算出した。

【0095】

表3は各実施例21～24、及び比較例21～28の焼成温度、焼成雰囲気の酸素濃度、重量比A g／P d、セラミックシートの厚み、単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【0096】

【表3】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag抵抗量 (wt%)	d_{31} (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$
実施例	21 980	0.05	90/10	40	25	0.13	215	11.6
	22 980	0.5	90/10	40	25	0.25	221	11.7
	23 980	0.9	90/10	40	25	0.28	223	11.6
比較例	24 980	5.0	90/10	40	25	0.35	209	11.4
	21 980	10.0	90/10	40	25	0.44	192	10.9
	22 980	21.0	90/10	40	25	0.53	188	10.6
比較例	23 980	0.05	90/10	40	25	0.09	90	10.6
	24 980	0.5	90/10	40	25	0.18	104	10.8
	25 980	0.9	90/10	40	25	0.23	104	10.8
比較例	26 980	5.0	90/10	40	25	0.25	115	11.0
	27 980	10.0	90/10	40	25	0.36	132	10.9
	28 980	21.0	90/10	40	25	0.44	151	10.8

この表3から明らかなように、比較例21、22はPbの含有モル量を2 mol %減じているため、圧電歪定数 d_{31} は良好であるが、酸素濃度が10.0 vol %

%、又は21.0 vol%と大きく、このため異常粒成長が認められ、また抵抗率($\log \rho$)が11.0未満となって絶縁抵抗の劣化が認められた。

【0097】

比較例23～26は、Pbの含有モル量が化学量論組成であり、しかも低酸素雰囲気で焼成処理を行っているため、酸素空孔のみが形成され、圧電歪定数 d_{31} の低下を招来することが確認された。

【0098】

また、比較例27、28は、酸素濃度が10.0 vol%又は21.0 vol%と高いため、比較例21、22と同様、異常粒成長が認められ、抵抗率($\log \rho$)が11.0未満となって絶縁抵抗の低下が認められた。、

これに対して実施例21～24は、Pbの含有モル量を2 mol%減じており、しかも0.05～5.0 vol%の低酸素雰囲気で焼成処理を行っているので、良好な圧電歪定数 d_{31} を得ることができると共に、絶縁抵抗の低下を阻止するとのできることが確認された。

【0099】

〔第3の実施例〕

本発明者らは、実施例12及び比較例5と同一組成のセラミック混合粉末を使用し、重量比A g / Pbを種々変更して第1の実施例と同様、積層型圧電部品を作製した。

【0100】

(実施例31～35)

第2の実施例と同様、実施例12と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み32 μmのセラミックシートを作製し、A gとPbとの重量比A g / Pbが95 / 5～70 / 30の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2 vol%に設定し、950～1080℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、単位セラミック層が20 μmのセラミック焼結体を作製した。

【0101】

そしてその後、上記第1の実施例と同様にして外部電極を形成し、実施例31～35の試験片を作製した。

【0102】

(比較例31～35)

第2の実施例と同様、比較例5と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み32μmのセラミックシートを作製し、AgとPdとの重量比Ag/Pdが95/5～70/30の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した。そして、該積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を21.0vol%に設定し、950～1080℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、単位セラミック層が20μmのセラミック焼結体を作製した。

【0103】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様にして外部電極を形成し、比較例31～35の試験片を作製した。

【0104】

次に、本発明者らは、第2の実施例と同様、Ag拡散量、圧電歪定数d₃₁、抵抗率(logρ)を測定し、さらにインターパル法でセラミック混合粉末の粒径を測定した。

【0105】

表4は各実施例31～35、及び比較例31～35の焼成温度、焼成雰囲気の酸素濃度、重量比Ag/Pd、セラミックシートの厚み、単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【0106】

【表4】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag拡散量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$	粒径 (μm)
実施例	31 950	0.2	95/5	32	20	0.31	217	11.5	1.8
	32 980	0.2	90/10	32	20	0.23	225	11.7	2.4
	33 1020	0.2	85/15	32	20	0.21	229	11.6	2.9
	34 1040	0.2	80/20	32	20	0.19	232	11.7	3.3
	35 1080	0.2	70/30	32	20	0.12	240	11.7	3.6
比較例	31 950	21.0	95/5	32	20	0.54	102	9.7	6.5
	32 980	21.0	90/10	32	20	0.45	134	10.3	5.8
	33 1020	21.0	85/15	32	20	0.35	149	10.8	5.6
	34 1040	21.0	80/20	32	20	0.32	198	11.2	4.8
	35 1080	21.0	70/30	32	20	0.27	223	11.6	3.9

この表4から明らかなように、比較例31～35はPbの含有モル量が化学量

論組成であるので、内部電極中のA g 含有率を低下させると、比較的良好な圧電歪定数 d_{31} を得ることができるが、A g 含有率が増加するに従いA g 拡散量が増加して圧電歪定数 d_{31} の低下が顕著になることが分かった。

【0107】

これに対して実施例31～35は、P b の含有モル量が化学量論組成に対し2 mol% 減じているので、内部電極中のA g 含有率に依存することなく217～240 pC/Nの高い圧電歪定数 d_{31} を得ることのできることが確認された。特に重量比A g / P d が85/15以上である実施例31～33では、同一重量比である比較例31～33に比べて圧電歪定数 d_{31} が大幅に改善されることが確認された。すなわち、P b の含有モル量の減少及びドナー過剰により生成されたP b 空孔が、A g 拡散の増加や低酸素雰囲気焼成により生成された酸素空孔を補償し、内部電極中のA g 含有率が高い場合であっても圧電歪定数 d_{31} を大幅に改善することができる。

【0108】

尚、実施例31～35の粒径は1.8～3.6 μmであり、比較例31～35の粒径に比べて細かいことが確認された。

【0109】

〔第4の実施例〕

本発明者らは、実施例12及び比較例5と同一組成のセラミック混合粉末を使用して異なる厚みのセラミックシートを作製し、第1の実施例と同様、積層型圧電部品を製造した。

【0110】

(実施例41～44)

第2の実施例と同様、実施例12と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み18～130 μmのセラミックシートを作製し、A g とP dとの重量比A g / P d が90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した(積層枚数2～30)。そして、これら積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.1 vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、

単位セラミック層が $12\sim80\mu\text{m}$ のセラミック焼結体を作製した。

【0111】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様にして外部電極を形成し、実施例41～44の試験片を作製した。

【0112】

(比較例41～44)

第2の実施例と同様、比較例5と同一組成のセラミック混合粉末を使用して厚み $18\sim130\mu\text{m}$ のセラミックシートを作製し、AgとPdとの従量比Ag/Pdが $90/10$ の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層体を作製した(積層枚数2～30)。そして、これら積層体をアルミナ製の匣(さや)に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を $21.0\text{ vol}\%$ に設定し、 980°C の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、単位セラミック層が $12\sim80\mu\text{m}$ のセラミック焼結体を作製した。

【0113】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様にして外部電極を形成し、比較例41～44の試験片を作製した。

【0114】

次に、本発明者らは、第2の実施例と同様、Ag拡散量、圧電歪定数 d_{31} 、抵抗率($\log\rho$)、及びセラミック混合粉末の粒径を測定した。

【0115】

表5は各実施例41～44、及び比較例41～44の焼成温度、焼成雰囲気の酸素濃度、Ag/Pdの重量比、セラミックシートの厚み、単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【0116】

【表5】

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み (μm)	単位セラミック層の層厚 (μm)	Ag抵抗量 (wt%)	$ d_{31} $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$	粒径 (μm)
実施例	41	980	0.1	90/10	130	80	0.15	230	11.8
	42	980	0.1	90/10	64	40	0.18	231	11.8
	43	980	0.1	90/10	32	20	0.20	222	11.7
	44	980	0.1	90/10	18	12	0.31	209	11.5
比較例	41	980	21.0	90/10	130	80	0.29	201	11.3
	42	980	21.0	90/10	64	40	0.31	153	10.8
	43	980	21.0	90/10	32	20	0.44	134	10.3
	44	980	21.0	90/10	18	12	0.55	103	9.9

この表5から明らかなように、比較例41～44はPbの含有モル量が化学量

論組成であるので、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が厚い場合は比較的良好な圧電歪定数 d_{31} を得ることができるが、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が減少して薄層化するに従い、A g 拡散量が増加し、圧電歪定数 d_{31} の低下が顕著になることが分かった。

【0117】

これに対して実施例41～44は、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）に依存することなく209～230 pC/Nの高い圧電歪定数 d_{31} を得ることのできることが確認された。特に単位セラミック層の層厚が40 μm以下（又はセラミックシートの厚みが64 μm以下）である実施例42～44は、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が同一である比較例42～44に比べて圧電歪定数 d_{31} が大幅に改善されることが確認された。すなわち、低酸素雰囲気での焼成によりA g 拡散を抑制すると共に、P b の含有モル量の減少及びドナー過剰により生成されたP b 空孔が、A g 拡散や低酸素雰囲気焼成による酸素空孔の生成を補償し、圧電歪定数 d_{31} を大幅に改善することができる。

【0118】

尚、実施例41～44の粒径は1.8～2.9 μmであり、比較例41～44に比べて細かいことが確認された。

【0119】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る積層型圧電部品の製造方法は、一般式 ABO_3 で表されるP Z T系のペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、前記Aサイト成分、すなわちP b のモル含有量を化学量論組成に対し0.5～5.0 mol%減じたセラミック混合粉末を生成する混合粉末生成工程と、前記セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製するセラミックシート作製工程と、内部電極用の導電性ペーストを使用して前記セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを所定枚数積層して積層体を形成する積層体形成工程と、酸素濃度が体積%で5.0%以下（但し、0%を含まず）の雰囲気下で前記積

層体に焼成処理を施す焼成工程とを含むので、Pb空孔が形成されて該Pb空孔が酸素空孔を補償し、これにより酸素空孔の生成に起因した圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することができる。しかも、酸素濃度が5vol%以下の雰囲気で焼成処理を行っているので、異常粒成長が生じるのを抑制することができ、焼結体の緻密性が損なわれるのを回避することができ、絶縁抵抗の低下も極力回避することができる。

【0120】

また、前記混合粉末生成工程で、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成することにより、ドナー過剰としてもPb空孔の形成が促進され、これにより、圧電歪定数 d_{31} の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0121】

また、前記Bサイト成分は、少なくともNb、Sb、Ta、Wの中から選択された1種以上の成分（好ましくはNb）を含み、さらに必要に応じて少なくともNi、Cr、Co、Mgの中から選択された1種以上の成分（好ましくはNi）を含むことにより、前記Bサイト成分の平均価数を4価以上に制御してドナー過剰とすることができます、上記効果を容易に奏すことができる。

【0122】

また、前記導電性ペーストは、Agを主成分とすることにより、Pd等に比べて安価なAgが内部電極材料の大部分を占める場合であっても、Agの拡散により生じる酸素空孔をPb空孔によって補償することができ、圧電歪定数 d_{31} や絶縁抵抗が劣化するのを抑制することができる。

【0123】

また、本発明に係る積層型圧電部品は、上記製造方法により製造されているので、圧電歪定数 d_{31} が高く、良好な絶縁抵抗を有する信頼性に優れた圧電アクチュエータ、圧電発音体、圧電センサ等の積層型圧電部品を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る積層型圧電部品としての積層圧電アクチュエータの一実施の形態を示す断面図である。

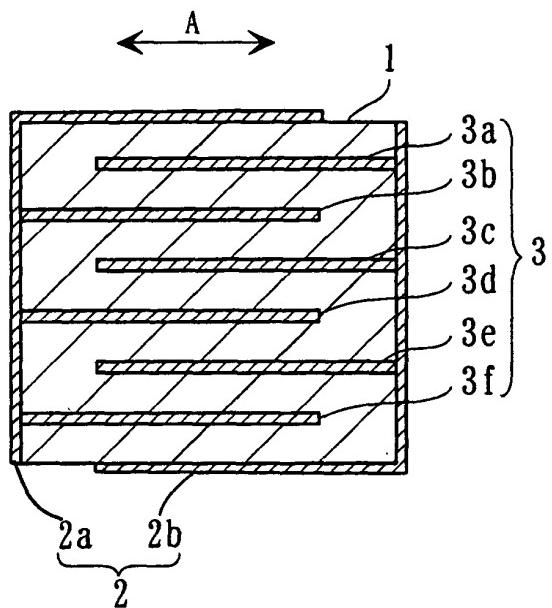
【符号の説明】

1 セラミック素体

3 内部電極

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い圧電歪定数 d_{31} を得ることができ、且つ絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品を得るようにする。

【解決手段】 一般式 ABO_3 で表される PZT 系のペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、A サイト成分 (Pb) の含有モル量を化学量論組成に対し $0.5 \sim 5.0 \text{ mol\%}$ 減じ、更には B サイト成分の平均価数が化学量論組成である 4 倍よりも大きくなるようにセラミック原料を配合し、前記セラミック混合粉末を生成する。そして、該セラミック混合粉末をシート状に成形してセラミックシートを作製し、セラミックシート上に電極パターンを形成した後、前記セラミックシートを積層して積層体を形成し、その後酸素濃度が $5.0 \% \text{ vol}$ 以下（但し、 0 vol\% を含まず）の雰囲気下で積層体に焼成処理を施す。

【選択図】 図 1

出願人履歴情報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏 名 株式会社村田製作所